

アシタバの成分 (第5報)<sup>1)</sup>

## 果実の成分および果実, 根, 葉におけるクマリン類, カルコン類の比較

馬場きみ江, 木戸 正, 米田祐子, 谷口雅彦, 小澤 貢\*  
大阪薬科大学Chemical Components of *Angelica keiskei* KOIDZUMI (V)<sup>1)</sup>Components of the Fruits, and Comparison of Coumarins and Chalcones  
in the Fruits, Roots and the LeavesKIMIYE BABA, TADASHI KIDO, YUKO YONEDA,  
MASAHIKO TANIGUCHI and MITSUGI KOZAWA\*Osaka University of Pharmaceutical Sciences,  
2-10-65 Kawai, Matsubara, Osaka 580, Japan

(Received October 25, 1989)

The following coumarins were isolated from the fruits of *Angelica keiskei* KOIDZUMI. Nine furocoumarins: xanthotoxin (2), bergapten (3), imperatorin (4), isogosferol (5), isoimperatorin (6), (-)-oxypeucedanin (7), (-)-oxypeucedanin hydrate (8), (-)-tert-O-methyloxypeucedanin hydrate (9), (-)-sec-O-acetyloxypeucedanin hydrate (10), four dihydropyranocoumarins: isolaserpitin (15), laserpitin (16), selinidin (17), lomatin (18) and two dihydrofurocoumarins: columbianadin (12), archangelicin (13). Quantitative analyses of coumarins and chalcones in the fruits, roots and leaves of the plant were also performed by HPLC and the results were compared.

**Keywords**—*Angelica keiskei*; Umbelliferae; coumarin; chalcone; HPLC; quantitative analysis

セリ科植物成分の研究の一環として, 著者らはアシタバ *Angelica keiskei* KOIDZUMI の根の成分について検討し, これまでにクマリン類の psoralen(1), xanthotoxin(2), bergapten(3), angelicin(11), columbianadin(12), archangelicin (13), (8*S*, 9*R*)-9-angeloyloxy-8, 9-dihydrooroselelol (14), カルコン類の xanthoangelol (19), 4-hydroxyderricin (20) を単離し報告した<sup>2-5)</sup>.

近年アシタバは健康食品として有名になり, 若葉が生鮮野菜として食されるほか, 種々な形の加工食品として市場に出回るようになってきた。そこで, 著者らは本植物の成分分析およびその生理作用の検討に着手した。本報では, これまで詳細な成分検索の行われていなかった果実の成分, ならびに HPLC を用いた果実, 根, 葉の成分の比較およびおもな成分についての定量の結果を報告する。

## 実験の部

## 1. 装置

UV: Shimadzu UV-200S spectrometer, IR: Hitachi EPI-G spectrometer, MS: Hitachi M80 spectrometer, NMR: Varian XL-300, Varian Gemini-200, ORD: JASCO ORD/UV-5, CD: JASCO J-500. カラムクロマトグラフィー: Merck silica gel 60 (70~230 mesh), 薄層クロマトグラフィー: Merck silica gel 60 GF<sub>254</sub>, Merck plate silica gel 60F<sub>254</sub> (0.25 mm), 分取薄層クロマトグラフィー: Whatmann Linear-K silica gel 150A PLK5F (1 mm, concentrating zone), 検出: UV light(254, 365 nm).

## 2. 化合物の単離, 同定

果実 (13 kg) のエーテルエキス (1.32 kg) について, シリカゲルカラムクロマト (hexane-AcOEt 系, CHCl<sub>3</sub>-

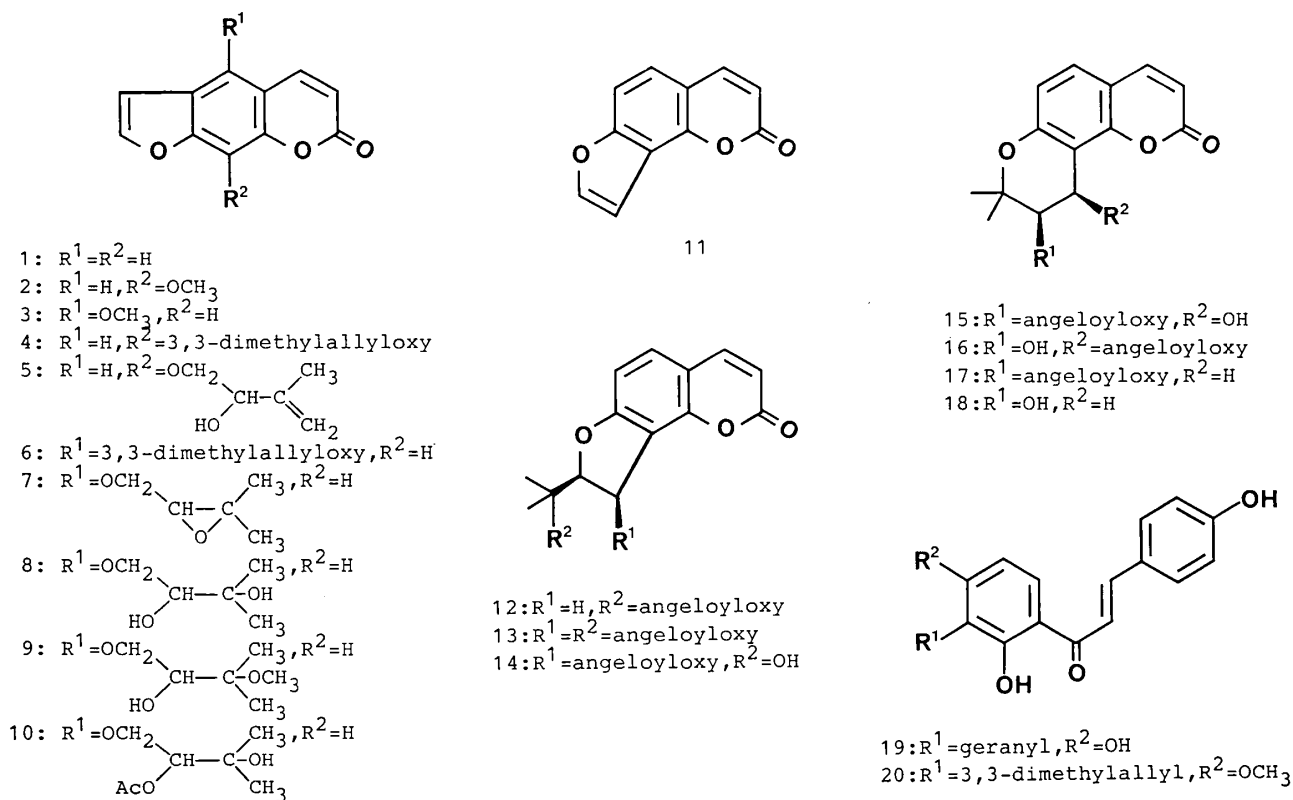


Fig. 1.

MeOH 系) を多用し、9 種のフロクマリン類、4 種のジヒドロピラノクマリン類、2 種のジヒドロフロクマリン類を単離した。各化合物についてはスペクトルの解析および標品との直接比較により同定した。

xanthotoxin(2); Hexane-AcOEt から再結晶。無色針状結晶。mp 146~147°C。収量 0.15 g。

bergapten(3); Hexane-AcOEt から再結晶。無色針状結晶。mp 190~191°C。収量 1.5 g。

imperatorin(4); Hexane-AcOEt から再結晶。無色針状結晶。mp 96~97°C。収量 25.3 g。

isogosferol(5); Hexane-AcOEt から再結晶。淡黄色針状結晶。mp 78~79°C。光学不活性。収量 0.12 g。

isoimperatorin(6); Hexane-AcOEt から再結晶。無色針状結晶。mp 107~108°C。収量 0.79 g。

(-)-oxypeucedanin(7); Hexane-AcOEt から再結晶。無色針状結晶。mp 101~102°C。 $[\alpha]_D^{20} = -24.0^\circ$  ( $c=0.75$ , EtOH)。収量 0.95 g。

(-)-oxypeucedanin hydrate(8); Hexane-AcOEt から再結晶。無色針状結晶。mp 128~130°C。 $[\alpha]_D^{20} = -20.3^\circ$  ( $c=0.59$ , EtOH)。収量 1.2 g。

(-)-*tert*-O-methyloxypeucedanin hydrate(9); Hexane-AcOEt から再結晶。mp 127~129°C。 $[\alpha]_D^{20} = -23.1^\circ$  ( $c=0.52$ , EtOH)。収量 0.43 g。

(-)-*sec*-O-acetyloxypeucedanin hydrate(10); Hexane-AcOEt から再結晶。mp 121~122.5°C。 $[\alpha]_D^{20} = -16.7^\circ$  ( $c=0.96$ , EtOH)。収量 0.106 g。

columbianadin(12); Hexane-AcOEt から再結晶。mp 122~123°C。 $[\alpha]_D^{20} = +312.5^\circ$  ( $c=0.64$ , EtOH)。収量 0.34 g。

archangelicin(13); Hexane-AcOEt から再結晶。mp 104~105°C。 $[\alpha]_D^{20} = +109.1^\circ$  ( $c=0.44$ , EtOH)。収量 0.33 g。

isolaserpitin(15);  $CHCl_3$ -MeOH から再結晶。無色柱状結晶。mp 157~159°C。 $[\alpha]_D^{20} = -113.0^\circ$  ( $c=0.6$ , EtOH)。収量 25.1 g。

laserpitin(16); 無色粘稠物質。 $[\alpha]_D^{20} = +63.2^\circ$  ( $c=0.7$ , EtOH)。収量 20.5 g。

selinidin(17); 無色粘稠物質。 $[\alpha]_D^{20} = -17.4^\circ$  ( $c=0.69$ , EtOH)。収量 6.1 g。

lomatin(18); Hexane-AcOEt から再結晶。無色針状結晶。mp 178~179°C。 $[\alpha]_D^{20} = +50.9^\circ$  ( $c=0.9$ , EtOH)。収量 0.05 g。

### 3. アシタバ各部位の HPLC

#### (1) 試料の調整

1988年秋に八丈島で採取したアシタバの果実, ならびに1989年5月同じく八丈島で採取したアシタバの根および若葉(葉柄を含む)の各 350 mg を粉碎し, AcOEt 20 ml を加え, 1 h 還流抽出した. 抽出液を減圧濃縮後 MeOH-AcOEt (6:4) 混液 10 ml を加え溶解し, これを試料液とした.

#### (2) HPLC 条件

装置: 島津 LC-5A.

A) column: YMC R-ODS-5(4.6 mm×250 mm)

mobile phase: MeOH-H<sub>2</sub>O(4:1)

temp.: room temp.

flow rate: 1.2 ml/min.

sample size: 1 μl

detection: 330 nm

B) column: Shimpak CLC-ODS(M)(4.6 mm×250 mm)

mobile phase: a) MeOH-H<sub>2</sub>O(1:1),

b) MeOH-H<sub>2</sub>O(3:2),

c) MeOH-H<sub>2</sub>O(4:1)

temp.: 50°C

flow rate: 0.9 ml/min.

sample size: 10 μl

detection: UV at 330 nm

各部位のパターン分析は条件 A で行い, 主要成分の定量については条件 B, mobile phase a (1, 4, 15, 16), mobile phase b(12, 17), mobile phase c (19, 20) で行った.

### 結果および考察

#### 1. 検量線

検量線は各サンプルとも良好な直線性を示し, 回帰方程式および相関係数 ( ) は下記に示すとおりであった.

$$1: y = 1.85 \times 10^6 x - 1.78 \times 10^4 (r = 0.999)$$

$$4: y = 1.03 \times 10^6 x - 3.34 \times 10^4 (r = 0.998)$$

$$12: y = 5.48 \times 10^6 x - 2.15 \times 10^4 (r = 0.999)$$

$$15: y = 1.82 \times 10^6 x - 1.37 \times 10^4 (r = 0.994)$$

$$16: y = 1.82 \times 10^6 x - 1.37 \times 10^4 (r = 0.994)$$

$$17: y = 2.17 \times 10^6 x - 3.51 \times 10^4 (r = 0.999)$$

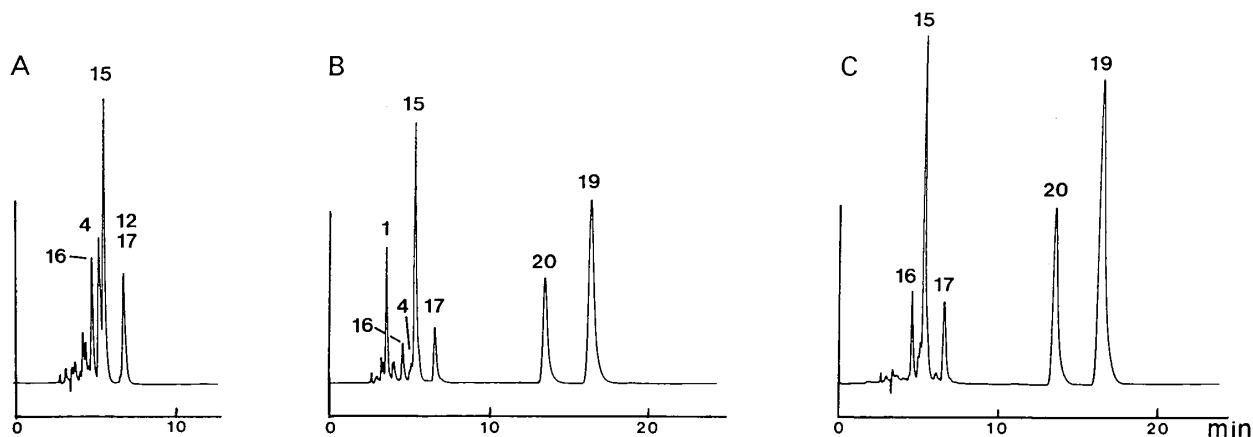


Fig. 2. HPLC Profiles of Fruits, Roots and Leaves of *A. keiskei*

A: Fruits, B: Roots, C: Leaves

TABLE I. Recovery Rate (%) of Compounds Added to Each Part

Comps.	Parts		
	Leaves	Roots	Fruits
1	99.6	106.2	110.0
4	—	91.7	101.9
12	—	—	102.9
15	95.7	97.7	101.0
16	99.9	100.6	110.1
17	98.7	93.9	101.2
19	95.4	92.3	—
20	109.2	104.0	—

TABLE II. Distributions (%) of Compounds in the Fruits, Roots and the Leaves of *A. keiskei*

	1	4	12	15	16	17	19	20
Fruits	0.011	0.286	0.012	0.253	0.111	0.139	—	—
Roots	0.138	0.027	—	0.275	0.039	0.066	0.608	0.218
Leaves	0.007	—	—	0.352	0.083	0.073	0.902	0.336

psoralen (1), imperatorin (4), columbianadin (12), isolaserpitin (15), laserpitin (16), selinidin (17), xanthoangelol (19), 4-hydroxyderricin (20)

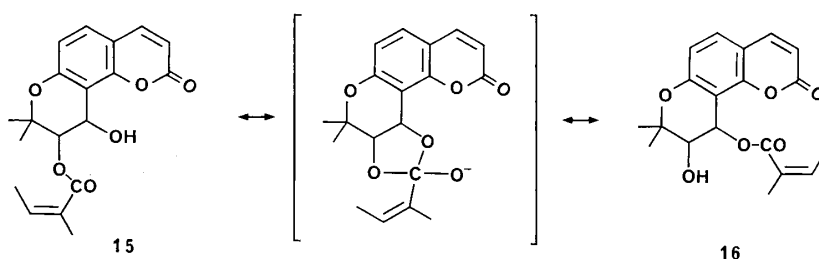


Fig. 3.

$$19: y = 1.69 \times 10^6 x - 2.64 \times 10^4 (r = 0.999)$$

$$20: y = 2.21 \times 10^6 x - 1.13 \times 10^4 (r = 0.999)$$

## 2. 添加回収実験

アスタバ各部位 350 mg に各化合物の標準溶液 (約 200 μg/ml) 1 ml を加え以下試料溶液の調整と同様の操作を行い添加回収率を求めた。結果は TABLE I に示したとおりで、いずれも良好な回収率であった。

アスタバ各部位におけるクマリン、カルコン類の定性、定量の結果は Fig. 2, TABLE II に示すとおりである。根および若葉は比較的良好なクロマトグラムを示しており、クマリンの15、カルコン類の19、20が、それぞれかなりの高含量で存在していることが判明した。しかし、クマリンの1が根に比較的多量に存在するのに対し、葉ではほとんど検出されない。一方、果実にはカルコン類がまったく存在せずクマリン類が多数含有されることが判明した。なお、クマリンの16は、果実の AcOEt エキスをシリカゲルカラムクロマトに付した場合に多量に得られてくるが、HPLC の結果では、その含量が15にくらべ比較的小さいことが判明した。また、エキスを長時間放置すると16が増加し、15が減少することが判明した。このことは16が、シリカゲルカラムクロマト等による単離操作中に15から生成してくることを示唆している。そこで15を AcOEt に溶解し、シリカゲルを加えて攪拌した後、その変化を HPLC を用いて検討した。その結果、時間とともに16の生成、増加が観察され、480時間後に15と16の比が約 1:3.5 に達し、以後変化が見られなかった。また、同じ操作を16についても行った結果、170時間で同様の平衡状態に達した。このことは、両者の間に Fig. 3 に示すアシル転移が進行したと考えることにより説明がつけられる。同様なアシル

転移の例はアルキルクマリンである **angelol** 類においてすでに観察されている<sup>6)</sup>.

なお、今回の成分検索では、各部位から **angular** 型ジヒドロピラノクマリンである **15** が比較的少量に検出されたが、先に行った伊豆半島産の根の成分検索においては、本化合物は得られておらず、**angular** 型ジヒドロフラノクマリンである **12**, **13** および **14** が得られている。このことは、伊豆半島産と八丈島産との間に成分面で差異のあることを示唆しており、現在両産地のものについて検討を進めている。

また、生理活性面では、本植物に少量に含有されているカルコン類 (**19**, **20**) に胃酸分泌抑制作用、抗潰瘍作用および抗菌作用が認められたが、これらについては別に報告する。

**謝 辞**：本報告にあたり、アシタバ採集にご協力いただきました(株)大建あしたばパーセント販売総本部ならびに八丈農協の方々に深謝いたします。

#### 引用文献および注

- 1) 第4報：S. Murakami, Y. Isobe, H. Kijima, M. Muramatsu, H. Aihara, S. Otomo, K. Baba, M. Kozawa, *J. Pharm. Pharmacol.* in press.
- 2) 秦 清之, 小澤 貢, 薬学雑誌, **81**, 1647 (1961).
- 3) M. Kozawa, N. Morita, K. Baba, K. Hata, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 1688 (1976).
- 4) 小澤 貢, 森田伸子, 馬場きみ江, 秦 清之, 薬学雑誌, **98**, 210 (1978).
- 5) 小澤 貢, 森田伸子, 馬場きみ江, 秦 清之, 薬学雑誌, **98**, 636 (1978).
- 6) K. Baba, Y. Matsuyama, M. Kozawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 2025 (1982).